



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00074**

(22) Data de depozit: **06/02/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2020 BOPI nr. **10/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI -
INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **URZICA IULIANA, STR.PANSELELOR
NR.3, BL.B14, SC.2, ET.1, AP.15,
MĂGURELE, IF, RO;**

• **UDREA CRISTIAN,
STR.NICOLAE RACOTA NR.8, BL.76A,
AP.15, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BOJAN MIHAELA, STR.CIOCĂRLIEI
NR.6B, BL.1, SC.1, AP.15, MĂGURELE, IF,
RO;**
• **APOSTOL ILEANA,
STR.VATRA LUMINOASĂ NR.28, BL.P7,
AP.18,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DAMIAN VICTOR, DRUMUL TABEREI
NR.138, BL.715, SC.A, AP.19, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

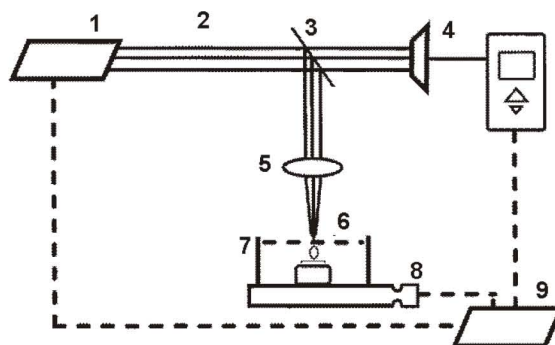
(54) PROCEDEU DE OBTINERE DE NANOPARTICULE ÎN MEDIU LICHID PRIN ABLAȚIE LASER

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere de nanoparticule în mediu lichid prin ablație laser pe diferite materiale. Procedeu, conform invenției, constă în direcționarea unui fascicul (2) provenit de la o sursă de laser pulsant (1), cu ajutorul unor oglinzi (3) și focalizarea acestuia, cu ajutorul unei lentile (5), pe suprafața unei ținte solide (6), aflată într-un vas (7) cu apă distilată, suprafața țintei fiind deplasată în fața fasciculului laser focalizat cu ajutorul unei măsuțe (8) cu translație controlată cu ajutorul unui calculator (9). Se obține astfel o dispersie de particule nanometrice, din diferite tipuri de materiale (Au, Fe, Cu, Ag, etc) folosind ca mediu ambiant apa distilată, un mediu inert din punct de vedere chimic față de elementele ablate. Procedeu asigură producerea de nanoparticule în mediu lichid cu dimensiuni sub 100 nm având avantajul că acestea sunt stocate în mediul lichid, obținându-se astfel puritatea și stabilitatea nanoparticulelor, deoarece transferul de material se realizează fără pierderi și fără contaminări.

Revendicări: 2

Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Descrierea Invenției

TITLU: PROCEDEU DE OBTINERE DE NANOPARTICULE IN MEDIU LICHID PRIN ABLATIE LASER

Invenția se referă la un procedeu de obtinere de nanoparticule in mediu lichid prin ablatie laser pe diferite materiale folosind un laser un pulsuri ultracurte. Cu ajutorul acestui procedeu se pot obtine suspensii de nanoparticule din materiale diferite cu dimensiunea particulelor sub o sută de nanometrii.

Sunt cunoscute diferite procedee de obtinere de nanoparticule care au la baza o serie de tehnici de procesare cu aerosoli, procesarea sol-gel și procesarea sonochimică.

Aceste tehnici prezintă o serie de dezavantaje:

Procedeu privind procesarea sol – gel este o sintetizare chimică uscată, care poate fi utilizată pentru a genera nanoparticule prin gelatinizare (înghețare), precipitare și tratament

hidrotermic [Kung HH and Ko EI (1996). Nanotechnology, biology and medicine. Chem. Eng. J., 64: 203]. Distribuția mărimii nanoparticulelor din semiconductori, metal și oxizi de metal, poate fi modificată prin introducerea de dopanți [Kyprianidou L, Caseri W and Suter V (1994)-Fragment based lead discovery. J. Phys. Chem., 98: 8992] sau tratament termic [Wang CC, Zhang Z and Ying JY (1997)- Nanoscale photonics Nanostructured Mater, 9: 583]. O dimensionare mai bună și control al stabilității nanoparticulelor din semiconductori, confinate (închise) cuantic, poate avea loc prin utilizarea miceliilor inversate [Gacoin T, Malier L and Boilot JB (1997)-The right size in nano-biotechnology. Chem. Mater., 9: 1502], structurile matricelor polimerice bazate pe bloc copolimer [- Sankaran V, Yue J, Cahen RE, Schrock RR and Silbey RJ (1993)-Advanced drug delivery advices. Chem. Mater, 5: 1133.] sau amestecuri de polimeri [Yuan Y, Fendler J and Cabasso I (1992)-Therapeutics antibiotics. Chem. Mater., 4: 312], sticle poroase [Justus BL, Tonucci RJ and Berry AD (1992)-Discovery and development of antibodies. Appl. Phys. Lett., 61: 3151] și tehnici de acoperire a particulelor ex – situ [Olshavsky MA and Allcock HR (1997)-Small scale system for in-vivo drug delivery. Chem. Mater, 9: 1367].

Procedeu privind procesarea sonochimică a cavitației și a microemulsiei este un proces de cavitație acustic ce poate genera o zonă caldă tranzitorie cu gradientul de temperatură și presiune ridicată. Astfel de schimbări bruște în temperatură și presiune duc la distrugerea precursorului sonochimic (ex. soluție organo-metalică) și formarea nanoparticulelor. Tehnica poate fi utilizată pentru a produce un volum mare de material pentru aplicații industriale. Aceasta tehnica este deja una comercială, fiind considerată “murdară” datorită problemelor de contaminare din procesul de măcinare cu bile. Oricum, disponibilitatea componentelor de carbon și wolfram și utilizarea atmosferei inerte și/sau procesului de înaltă vidare, au redus nivelul de impurități la unul acceptabil pentru multe aplicații industriale. Deficiențele întâlnite sunt: suprafața redusă, distribuțiile dimensiunii polidisperse ridicate.



Procedeu privind procesarea cu diversi aerosoli include sintetizarea prin flacăra de combustie, plasmă, ablație laser, condensarea vaporilor chimici, piroliza și electrospray. Toate aceste tehnici de procesare cu diverși aerosoli au fost raportate pentru a îmbunătăți producția rezultată de nanoparticule.

Sunt cunoscute procedee ce studiază ablația laser în pulsuri (PLA) a solidelor într-un mediu gazos. **Aceste procedee prezintă o serie de dezavantaje:** ablația laser în pulsuri (PLA) a atras atenția datorită potențialului mare în procesarea sub acțiunea radiației laser a materialelor, incluzând prepararea de filme subțiri solide, creșterea nanocristalelor, curățarea suprafețelor și fabricarea de dispozitive microelectronice. Dezavantajele acestor tehnici constau în: procesul de ablație a materialelor solide se realizează într-o cameră convențională cu vid sau umplută cu gaz la presiune controlată, ceea ce presupune o serie de costuri ridicate, cum ar fi mentenanța camerei de reacție, este o metodă mai complexă ce presupune un control al presiunii și a vidului mai ridicat.

Scopul invenției este proiectarea și realizarea unui sistem inovator flexibil, adaptiv și cu costuri scăzute pentru producerea cu laser de nanoparticule în scopul de a depăși limitările altor metode de producție din punctul de vedere al controlului procesului și al purității particulelor. Cu ajutorul acestui procedeu se pot obține suspensii de nanoparticule din materiale diferite cu diferite dimensiuni ale particulelor, ajungând chiar sub o sută de nanometrii.

Problemele pe care le rezolvă invenția constau în:

Realizarea, optimizarea și funcționarea reproductibilă a sistemului de ablație laser în mediu lichid. S-a efectuat etalonarea sistemului din punct de vedere al pierderilor de energie laser pe componentele optice, al poziționării țintei și a lentilei de focalizare pentru determinarea dimensiunii spotului laser de iradiere și determinarea fluentei și intensității laser de iradiere, reproductibilitatea deplasării controlate a țintei.

Cu ajutorul acestui sistem s-a obținut o dispersie de particule nanometrice, de conglomerate de diferite tipuri de materiale folosind ca mediu ambiant apă distilată, un mediu inert din punct de vedere chimic față de elementele ablate. Metoda asigură producerea de nanoparticule în mediu lichid cu dimensiuni sub 100nm având avantajul că acestea sunt stocate în mediul lichid și mai mult asigură puritatea și stabilitatea nanoparticulelor astfel obținute, deoarece transferul de material se realizează fără pierderi și în cadrul procesului de producere de nanoparticule și nu au loc contaminări.

Procedeu, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

Procedeu propune ablația laser în lichide ca o tehnică eficientă pentru crearea, fragmentarea, reorganizarea și conjugarea de nanoparticule. Avantajele acestei invenții constau în următoarele:



(i) ablatia laser are loc de pe suprafata unei tinte cu compozitie controlata a carei stoichiometrie se reproduce in materialul ablat;

(ii) ablatia are loc in mediu lichid, a carui compozitie poate fi aleasa in asa fel incat sa reprezinte un mediu inert din punct de vedere chimic fata de elementele ablate sau din contra- un mediu reactiv, ducand la posibilitatea de a se forma compusii doriti;

(iii) producerea de nanoparticule in mediu lichid are avantajul ca acestea sunt stocate in mediul lichid, sunt in suspensie si ca urmare nu sunt inhalate de operator;

(iv) metoda asigura puritatea si stabilitatea nanoparticulelor create;

(v) metoda poate fi aplicata universal la o clasa vasta de materiale.

Procedul, conform inventiei, consta in:

Fasciculul (2) provenit de la o sursa laser pulsata(1), este directionat cu ajutorul oglinzilor (3) si focalizat cu ajutorul lentilei (5) pe suprafata țintei solide (6), aflata într-un vas (7) plin cu lichid (apa distilata). Fluenta laser incidenta, (energia incidenta a fost monitorizata cu energimetrul(4)), a fost selectata pentru a se putea obtine cea mai eficienta ablatie pe suprafata unei ținte. Suprafata probei este deplasata in fata fasciculului laser focalizat, cu o masuta de translatie controlata (8), pentru a putea colecta o cantitate mai mare de produse ablate. Pentru cresterea cantitatii de material ablat si colectat s-a folosit baleierea suprafetei țintei in fata spotului laser de iradiere. Comanda si controlul elementelor sistemului de productie de nanoparticule in mediu lichid: controler sursa laser(1), masuta de translatie(8) si monitorizarea energiei incidente pe proba (4) sunt realizate cu ajutorul unui calculator(9) si cu programe aferente pentru fiecare element al sistemului in speta.

Se da, in continuare, un exemplu de realizare a procedului de proiectare si realizare a unui sistem inovator pentru producerea cu laser de nanoparticule in scopul de a depasi limitarile altor metode de productie din punctul de vedere al controlului procesului si al puritatii particulelor. In figura 1 se prezinta schema de principiu a montajului de obtinere de nanoparticule in mediu lichid pentru diferite material (Al, Au, Cu, Grafite etc).

Fasciculul laser utilizat este provenit de la un laser Nd:YAG model Continuum – SURELITE II care functioneaza in regim pulsata, avand durata pulsului laser de 6ns, frecventa de repetitie de 10 Hz si poate emite mai multe lungimi de unda care pot fi selectate. Lungimea de unda fundamentala este de 1064 nm. Pentru cele trei armonici (532, 355, 266 nm) durata pulsului este de: 4-6 ns. Energia de operare la 1064 nm este de 650 mJ, iar pentru armonici (532, 355, 266) avem 300, 100, respectiv 80 mJ. Profilul spatial al fasciculului este de forma Top-hat, iar divergenta are 0.6 mrad. Fasciculul laser, la lungimea de unda dorita, selectata cu ajutorul sistemului optic este indreptat spre proba cu ajutorul a 2 oglinzi acoperite cu straturi dielectrice. Lentila de focalizare este asezata pe un sistem de deplasare in plan vertical (in axul lentilei) pentru a putea corecta variatiile de grosime ale probelor.

Probele sunt asezate intr-o cuva de quart de 30-50ml. Sistemul cuva – proba, este asezat pe 2 masute cu translatie de la Thorlabs, tip NRT 150 ce sunt asezate perpendicular.



maxima de translatie pe care o asigura fircare masuta (+sistemul de comanda si control) este de 10 mm/sec, cu pasul de 0,008°. Domeniul de tranzlatie de 150 mm, accelerarea maxima de 8 mm/sec², acuratete absoluta este de 19,29 µm, rezolutie minima de 100 nm dau posibilitatea miscarii probei cu suficienta precizie in plan orizontal. Masutele de translatie sunt comandate prin intermediul Unitatii de comanda BSC 103,unitate ce poate controla pana la trei masute de translatie. Intreg sistemul are posibilitatea de conectare la PC printr-o interfata RS 232 sau TTL pentru comanda.

Instalatia dezvoltata pentru producerea de nanoparticule prin ablatie laser in mediu lichid permite:

- selectarea lungimii de unda de iradiere laser
- variatia controlata a intensitatii laser de iradiere
- selectia si controlul numarului de pulsuri laser successive de iradiere
- iradierea laser a tinteii in fascicul extins sau in fascicul focalizat
- deplasarea cu o viteza controlata a tinteii in plan normal pe fasciculul laser de iradiere, pe doua directii
- monitorizarea energiei laser incidente pe tinta si implicit a fluentei si intensitatii laser incidente
- monitorizarea alinierii tinteii si a fenomenelor care apar in zona de interactie
- permite schimbarea cu usurinta a tinteii si a lichidului ambiental
- intreg sistemul este comandat si monitorizat centralizat

S-au folosit ținte de aluminiu, aur, cupru și grafit, materiale pure din punct de vedere spectral. Pentru iradiere s-a folosit un număr maxim de pulsuri consecutive incidente în aceeași poziție pentru care modificările induse de radiația laser pe suprafață nu reduc drastic rata de ablație (maxim 50 pulsuri).

Pentru creșterea cantității de material ablat și colectat s-a folosit baleierea suprafeței ținteii în fața spotului laser de iradiere. S-au realizat experimente cu viteze de baleiere în domeniul 0,025 mm/s (25 µm între centrul spoturilor succesive) și 0,5 mm/s (50 µm între centrul spoturilor succesive).



Revendicari

1. Procedeu de obtinere de nanoparticule prin ablatie laser intr-un mediu lichid **caracterizat prin aceea ca** este utilizat un laser avand durata pulsului de ordinul nanosecunde (ns), cu rata de repetitie ridicata a pulsurilor si un sistem complex de transtalie, controlate de calculator.
2. Procedeu, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** se obtin nanoparticule sub 100nm dimensiune, procedeu ce se realizeaza fara pierderi in cadrul procesului de productie de nanoparticule si nu au loc contaminari.



Desen Explicativ

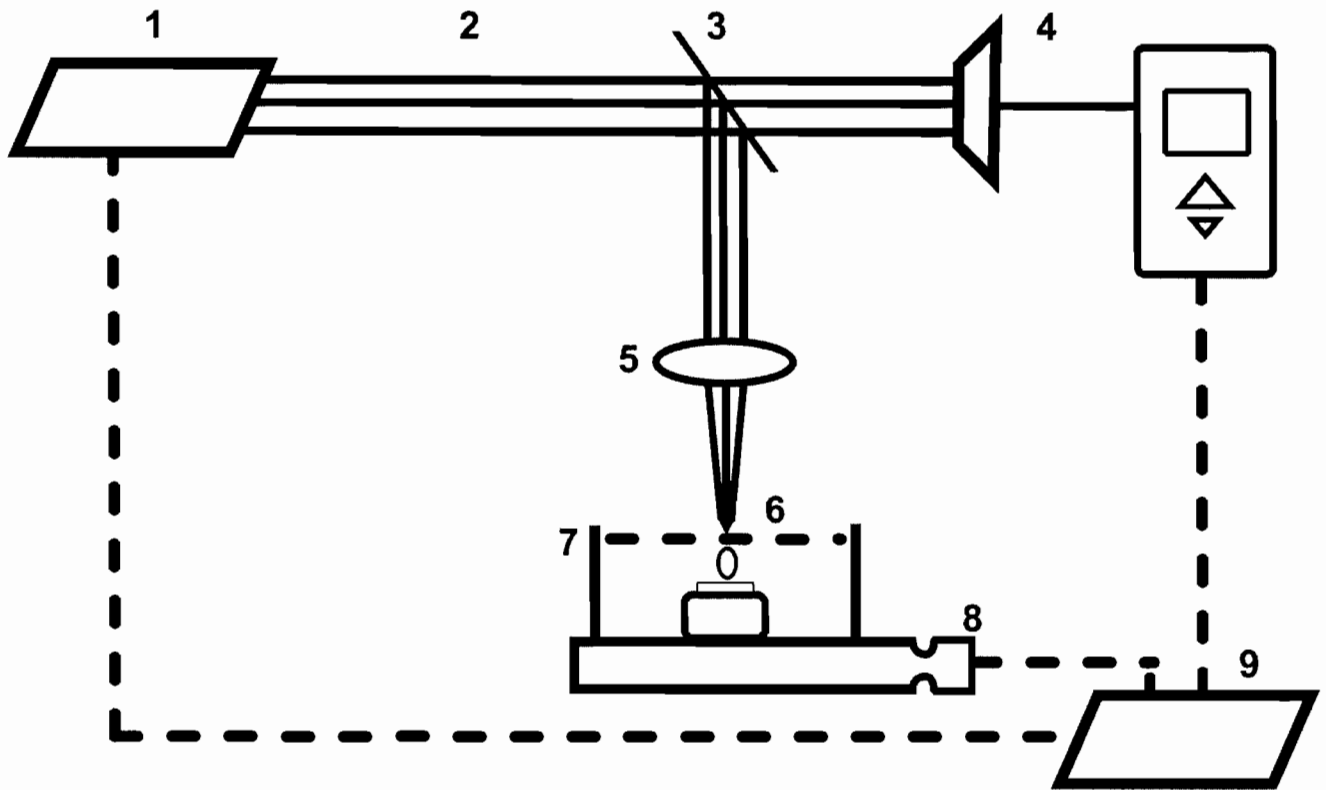


Figura 1

